



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 34 30 727.3
22 Anmeldetag: 21. 8. 84
43 Offenlegungstag: 4. 4. 85

US 4,634,919

DE 3430727 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31

22.08.83 JP P151724-83

71 Anmelder:

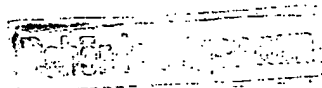
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP;
Nippon Soda Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil.; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänzel, W.,
Dipl.-Ing.; Kottmann, D., Dipl.-Ing, Pat.-Anw., 8000
München

72 Erfinder:

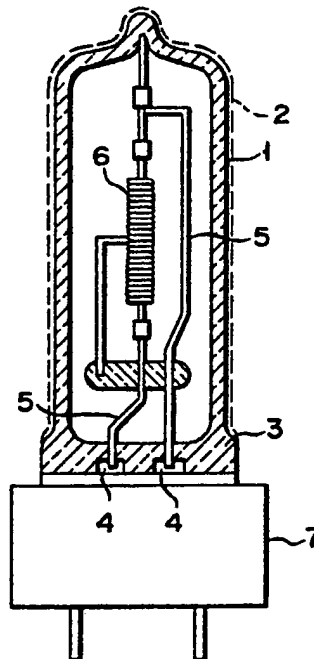
Yuge, Yooji, Chigasaki, Kanagawa, JP; Ishizaki,
Ariyoshi, Yokohama, JP; Saito, Tokuyoshi, Ichihara,
Chiba, JP; Ishii, Takeshi, Kamagaya, Chiba, JP



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Glühlampe

Es wird eine Glühlampe (1) vorgeschlagen, die mit einem optischen Interferenzfilm (2) beschichtet ist, der aus abwechselnd gebildeten dünnen Titanoxydschichten und Metalloxydschichten mit einem niedrigeren Brechungsindex als der der Titanoxydschichten besteht. Die Eigenschaften dieser Glühlampe (1) beruhen auf der Bildung jeder Titanoxydschicht, die durch thermische Zersetzung eines Gemischs gebildet wird, die aus 5 bis 50 Gewichtsteilen $Ti(OR)_4$ und 95 bis 50 Gewichtsteilen polymerisiertem $Ti(OR)_4$ besteht, wobei R eine C_1 bis C_{18} -Alkylgruppe, ein OCOR'-Rest (R' ist eine C_1 bis C_{18} -Alkylgruppe) oder eine -X-Gruppe ist, die in der Lage ist, mit Titan einen Chelatring zu bilden.



DE 3430727 A1

210804

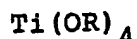
3430727

Kabushiki Kaisha Toshiba,
Kawasaki, Japan und
Nippon Soda Co., Ltd.,
Tokyo, Japan

Glühlampe

Patentansprüche

- ① Glühlampe mit einem abgedichteten Glaskolben, einem darin angeordneten lichtemittierendem Teil und einem optischen Interferenzfilm, der auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche des Glaskolbens gebildet ist und aus abwechselnd gebildeten dünnen Titanoxydschichten und dünnen Metalloxydschichten mit einem niedrigeren Brechungsindex als der der dünnen Titanoxydschichten besteht, wobei die dünnen Titanoxydschichten gebildet werden, indem ein Gemisch aufgetragen und das aufgetragene Gemisch thermisch zersetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch besteht aus
- (A) 5 bis 50 Gewichtsteilen einer organischen Verbindung A, die erhalten wird durch Substitution eines Teils oder sämtlicher Alkoxygruppen eines Titanalkoxyds mit der allgemeinen Formel



(worin R gleiche oder unterschiedliche Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt) durch eine oder mehrere substituierende Gruppen, die aus

1 einer Gruppe ausgewählt werden, die aus einem
Rest -OCOR' einer Carboxylsäure mit der allge-
meinen Formel

5 HOCOR'

(worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlen-
stoffatomen darstellt) und einem Rest -X einer
organischen Verbindung besteht, die die Formel
10 HX aufweist und in der Lage ist, mit Titan einen
Chelatring zu bilden; sowie

(B) 95 bis 50 Gewichtsteilen einer organischen Titan-
polymerverbindung B, die erhalten wird durch
15 Substitution eines Teils oder sämtlicher substi-
tuierender Gruppen -OR eines Titanalkoxydpolymeren,
das durch Polymerisation unter Wasserzusatz gleicher
oder unterschiedlicher Titanalkoxyde mit der all-
gemeinen Formel

20 $Ti(OR)_4$ gebildet wird,

(worin R gleiche oder unterschiedliche Alkylgruppen
mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt) durch
25 eine oder mehrere substituierende Gruppen, die aus
einer Gruppe ausgewählt werden, die aus einem
Rest -OCOR' einer Carboxylsäure mit der allgemei-
nen Formel

30 HOCOR'

(worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoff-
atomen darstellt) und einem Rest -X einer organi-
schen Verbindung mit der Formel HX besteht, die
35 in der Lage ist, einen Chelatring mit Titan zu
bilden.

21.08.84

3430727

-3-

- 1 2. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die dünnen Titanoxydschichten einen Brechungsindex von
nicht mehr als 2,5 bei einer Wellenlänge von 500 nm und
einem Brechungsindex von nicht weniger als 2,0 bei
5 einer Wellenlänge von 1000 nm aufweisen.
3. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die organische Titanverbindung A in einer Menge von 5 bis
20 Gewichtsteilen und die organische Titanpolymerver-
10 bindung B in einer Menge von 95 bis 80 Gewichtsteilen
hinzugegeben wird.
4. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die dünnen Metalloxydschichten aus Siliciumoxyd bestehen.
15
5. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Rest -X der Rest eines chelatbildenden Mittels ist,
wie ein β -Diketon, beispielsweise Acetylaceton oder
Benzylaceton; eine α - oder β -Ketosäure, beispielsweise
20 Acetoessigsäure, Propionbuttersäure; ein niedriger
Alkylester, beispielsweise eine Methyl-, Äthyl-,
Propyl- oder Butylketosäure dieses Typs; eine Oxysäure,
beispielsweise Glycolsäure oder Milchsäure; ein nied-
riger Alkylester, beispielsweise ein Methyl-, Äthyl-,
25 Propyl- oder Butyloxysäure dieses Typs oder ein Diol
oder ein Aminoalkohol.
6. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Rest -OCOR' aus einer Gruppe ausgewählt wird, die
30 aus einem Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäure-
Rest besteht.
7. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die organische Titanpolymerverbindung B einen Polymeri-
35 sationsgrad n von 2 bis 100 aufweist.

- 1 8. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die dünnen Titanoxydschichten vorwiegend eine amorphe
Struktur aufweisen.
- 5 9. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das Gemisch aus der organischen Titanverbindung A und
der organischen Titanpolymerverbindung B wenigstens ein
glasbildendes Mittel enthält, das aus einer Gruppe aus-
gewählt wird, die aus Phosphorverbindungen, Borverbin-
10 dungen, Arsenverbindungen und Antimonverbindungen be-
steht.
10. Glühlampe nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
das glasbildende Mittel in einer Menge von 0,1 bis 10
15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gemisch, vorliegt.
11. Glühlampe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine Halogenlampe ist.

20

25

30

35

-5-

- 1 Die Erfindung bezieht sich auf eine Glühlampe, die unter
Verwendung der Interferenz selektiv Licht einer gewünschten
Wellenlänge abgibt, insbesondere auf eine Glühlampe, die
nach vorne selektiv lediglich sichtbares Licht der Licht-
6 bestandteile, die von einem Filament abgegeben werden,
projiziert.

Bei einer herkömmlichen Glühlampe wird eine sichtbares
Licht reflektierende, Infrarotlicht-durchlässige Schicht
10 auf einer reflektierenden Oberfläche eines reflektieren-
den Kolbens gebildet. Die sichtbares Licht reflektierende,
Infrarotlicht-durchlässige Schicht besteht insgesamt aus
7 - 9 alternativ gebildeten Schichten aus dünnen Titan-
oxydschichten und dünnen Siliciumoxydschichten mit einem
15 niedrigeren Brechungsindex als dem der dünnen Titanoxyd-
schichten. Diese Lampe reflektiert auf ihre reflektieren-
de Oberfläche nach vorne sichtbares Licht des von dem
Filament oder einer lichtemittierenden Röhre oder eines
lichtemittierenden Teils ausgestrahlten Lichts. Die Lampe
20 läßt das Infrarotlicht durch die reflektierende Ober-
fläche zu der Rückseite durch. Die Lampe kann daher Licht
ausstrahlen, das einen geringen Infrarotanteil enthält.

In neuerer Zeit ist auch eine Hochleistungsglühlampe vor-
25 geschlagen worden. Diese Glühlampe weist ein Filament als
lichtemittierendes Teil auf, welches in der Mitte einer
T-förmigen oder röhrenförmigen Glühlampe angeordnet ist.
Ein für sichtbares Licht durchlässiger, Infrarotlicht
reflektierender Film wird auf wenigstens einer der inne-
30 ren und äußeren Oberflächen der Glühlampe gebildet. Der
für sichtbares Licht durchlässige, Infrarotlicht reflek-
tierende Film besteht gleichfalls aus sieben bis neun
dünnen Titanoxydschichten und dünnen Siliciumoxydschich-
ten mit einem niedrigeren Brechungsindex, die abwechselnd
35 gebildet werden. Von dem Licht, das von dem Filament emit-
tiert wird, wird das sichtbare Licht durch den reflek-
tierenden Film hindurchgelassen und nach außen gestrahlt.

- 1 Infrarotlicht wird durch die reflektierende Oberfläche
reflektiert und zu dem Filament zurückgeschickt, wodurch
das Filament erwärmt wird. Diese Glühlampe besitzt des-
halb eine hohe Leistung und kann Licht mit einem geringen
5 Infrarotanteil abgeben.

Sowohl der sichtbares Licht reflektierende, für Infrarot-
licht durchlässige wie der für sichtbares Licht durchläs-
sige, Infrarotlicht reflektierende Film umfaßt Metalloxyd-
10 schichten mit einem hohen Brechungsindex sowie Metalloxyd-
schichten mit einem niedrigen Brechungsindex, die abwech-
selnd gebildet werden. Beide Filme nutzen die Interferenz
aus, um den beschriebenen Effekt zu erzielen. Derartige
Filme weisen Bereiche auf, die unterschiedliche Wellen-
15 längendurchlassen oder reflektieren, je nach der Dicke der
einzelnen Schichten.

Ein optischer Film mit derartigen Eigenschaften wird hier
als optischer Interferenzfilm bezeichnet.

- 20 Herkömmliche Methoden zur Bildung dünner Titanoxydschich-
ten umfassen Verfahren zur direkten Bildung einer Titan-
oxydschicht oder dergleichen auf einer Glühlampenober-
fläche oder einer dünnen Siliciumoxydschicht nach der
25 Vakuumaufdampfungsmethode, der Sputter-Methode oder der
CVD-Methode oder einer Methode des Beschichtens einer
Lösung einer organischen Titanverbindung mittels einer
Sprühmethode, einer Schleudermethode, eines Eintauch-
beschichtungsverfahrens, eines Bürstenauftragverfahrens
30 oder eines Druckverfahrens, sowie die thermische Zer-
setzung des aufgetragenen Films zu Titanoxyd. Von dieser
Methode wird die Beschichtungsmethode bei der Massen-
produktion vorgezogen. Bei der Beschichtungsmethode
wird eine Beschichtungslösung aus einer Lösung eines
35 Titanalkoxyds in einem organischen Lösungsmittel verwen-
det, welches die allgemeine Formel $Ti(OR)_4$ (worin R eine
Alkylgruppe ist) aufweist, beispielsweise Tetraisopropyl-
titanat oder Tetrabutoxytitanat. Titanalkoxyde werden

1 jedoch durch Absorption von Wasser an der Luft leicht
hydrolisiert. Aus diesem Grunde wird die Beschichtungs-
lösung leicht trübe oder hochviskos. Sie hat daher eine
geringe Stabilität und ist schwierig zu handhaben.

5

Um dieses Problem zu lösen, ist eine stabile Beschichtungs-
lösung eines Titanalkoxyds vorgeschlagen worden, bei der
als Lösungsmittel ein chelatbildendes Mittel, wie Acetyl-
acetone oder Methylacetat oder ein Essigsäureester eines
10 Alkohols verwendet wird. Obgleich die Feuchtigkeitsbestän-
digkeit der Beschichtungslösung verbessert wird, sind
nach dieser Methode jedoch die filmbildenden Eigenschaf-
ten der dünnen Titanoxidschicht schlecht und der erhaltene
Film weist einen niedrigen Brechungsindex auf. Es ist
15 fernereine Beschichtungslösung vorgeschlagen worden, bei
der eine Lösung eines organischen Lösungsmittels verwendet
wird, die ein Polymeres enthält, daß durch Polymerisation
eines wasserhaltigen Titanalkoxyds erhalten worden ist.
Obgleich diese Beschichtungslösung gute filmbildende Ei-
20 genschaften für eine dünne Titanschicht aufweist, wird
sie dennoch bei Einwirkung von Feuchtigkeit trübe. In der
japanischen Patentveröffentlichung Nr. 54-43241 wird eine
weitere Beschichtungslösung vorgeschlagen, die durch Poly-
merisation erhalten wird, indem Wasser zu einem Titan-
25 alkoxyd gegeben wird, wobei die Lösung durch Zugabe eines
chelatlbildenden Mittels, wie Acetylacetone, stabilisiert
wird. Die Beschichtungslösung weist eine gute Stabilität
bei hoher Feuchtigkeit auf und besitzt gute filmbildende
Eigenschaften, wenn lediglich ein einziger dünner Titan-
30 oxydfilm gebildet wird. Wenn die Beschichtungslösung je-
doch verwendet wird, um einen mehrschichtigen Film aus
dünnen Metalloxydschichten mit einem niedrigen Brechungs-
index und dünnen Siliciumoxydschichten zu bilden, wie es
bei einem optimalen Interferenzfilm der Fall ist, ergibt
35 sie eine schlechte Adhäsion zwischen den dünnen Titanoxyd-
schichten und den dünnen Metalloxydschichten mit niedrigem
Brechungsindex.

1 Wenn eine dünne Titanoxydschicht als optischer Interferenz-
film verwendet wird, so hängt dessen Brechungsindex erheb-
lich von den optischen Eigenschaften des Films ab. Genauer
5 gesagt, ein optischer Interferenzfilm umfaßt im allgemei-
nen Schichten mit einem niedrigen Brechungsindex und
Schichten mit einem hohen Brechungsindex, die aufeinander-
folgen. Die optischen Eigenschaften eines solchen Films
ändern sich in Abhängigkeit von dem Verhältnis des Bre-
chungsindex der Schichten mit dem niedrigen Brechungs-
10 index zu dem Brechungsindex der Schichten mit dem hohen
Brechungsindex. Je höher das Verhältnis ist, um so höher
ist das Reflektionsvermögen und um so breiter ist der
reflektierte Wellenlängenbereich. Aus diesem Grunde besitzen
Titanoxydschichten als Schichten mit hohem Brechungsindex
15 vorzugsweise einen höheren Brechungsindex. Wenn jedoch her-
kömmliche organische Titanverbindungen verwendet werden,
um auf einer Glasglühlampe einen optischen Interferenz-
film zu erhalten, der einen hohen Brechungsindex aufweist,
indem die Zusammensetzung und die thermischen Zersetzungs-
20 bedingungen eingestellt werden, wird der Film trübe auf-
grund der Temperaturerhöhung, wenn die Lampe eingeschaltet
ist. Dies wird durch die Kristallstruktur des Titanoxyds
verursacht, die sich von der Anatasphase in die Rutilphase
ändert. Die Trübung eines Films setzt die Qualität des
25 Films als Interferenzfilm durch Lichtstreuung jedoch er-
heblich herab. Aufgrund dieser Phasenänderung werden zu-
sätzlich Risse gebildet, welche die Trübung erhöhen und
den Film leicht ablösbar machen, wenn die Lampe ein- und
ausgeschaltet wird. Die Temperatur, bei der der Film diese
30 Phasenänderung erfährt, hängt von dem verwendeten Ausgangs-
material ab und beträgt 600 bis 700 °C, wenn die vorstehend
angegebene Lösung verwendet wird. Die Phasenänderung stellt
daher ein wichtiges Problem einer Glühlampe dar, die bei
hohen Temperaturen betrieben wird.

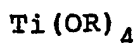
35

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Glühlampe bereitzu-
stellen, die einen optischen Interferenzfilm aufweist,
der seinerseits gute filmbildende Eigenschaften und eine

1 gute Adhäsion an anderen Filmen aufweist, der dünn ist
und der gute optische Eigenschaften besitzt, zu einem
geringen Lichtverlust führt und eine hohe Wärmebeständig-
keit zeigt.

5 Durch die Erfindung wird eine Glühlampe bereitgestellt,
die eine Glaskolbendichtung, ein darin angeordnetes
lichtemittierendes Teil sowie einen optischen Interferenz-
film aufweist, welcher auf der inneren oder der äußeren
10 oder auf der inneren und der äußeren Oberfläche des Glas-
kolbens gebildet ist und aus abwechselnd gebildeten dünnen
Titanoxydschichten und dünnen Metalloxydschichten mit einem
niedrigeren Brechungsindex als der der vorstehend erwähnten
dünnen Titanoxydschichten besteht, wobei die dünnen Titan-
15 oxydschichten durch Beschichten mit einem Gemisch und an-
schließendes thermisches Zersetzen des aufgetragenen Ge-
mischs hergestellt werden, welches Gemisch besteht aus

(A) 5 bis 50 Gewichtsteilen einer organischen Verbin-
20 dung A, die erhalten wird durch Substitution eines
Teils oder sämtlicher Alkoxygruppen eines Titan-
alkoxyds mit der allgemeinen Formel



25 (worin R gleiche oder unterschiedliche Alkylgrup-
pen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt) durch
eine oder mehrere substituierende Gruppen, die aus
einer Gruppe ausgewählt werden, die aus einem Rest
30 -OOR' einer Carboxylsäure mit der allgemeinen
Formel

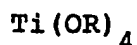


35 (worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlen-
stoffatomen ist) und einem Rest -X einer organi-
schen Verbindung besteht, die die Formel HX
aufweist und in der Lage ist, mit Titan einen

1 Chelating zu bilden; und

(B) 95 bis 50 Gewichtsteile einer organischen
Titanpolymerverbindung B, die erhalten wird
5 durch Substitution eines Teils oder sämtlicher
substituierender Gruppen -OR eines Titanalkoxyd-
polymeren, das durch Polymerisation unter Wasser-
zusatz gleicher oder unterschiedlicher Titanalko-
xyde erhalten wird, die die allgemeine Formel

10



aufweisen (worin R gleiche oder unterschiedliche
Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen dar-
stellt) durch eine oder mehrere substituierende
15 Gruppen, die ausgewählt werden aus einer Gruppe,
die besteht aus einem Rest -OCOR' einer Carboxy-
säure mit der allgemeinen Formel

20



(worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoff-
atomen darstellt) und einem Rest -X einer organi-
schen Verbindung mit der Formel HX, die
25 in der Lage ist, einen Chelatring mit Titan zu
bilden.

In den Zeichnungen zeigen:

30 Figur 1 einen Querschnitt durch eine Glühlampe nach
einer Ausführungsform der vorliegenden
Erfindung;

Figur 2 eine vergrößerte Schnittansicht eines opti-
schen Interferenzfilms nach der Erfindung.
35

- 1 Einzelheiten der vorliegenden Erfindung werden nachstehend anhand der beigefügten Zeichnungen erläutert.

Figur 1 zeigt eine Ausführungsform einer Hochleistungs-
5 halogenlampe. In Figur 1 bedeutet die Bezugsziffer 1 eine T-förmige Glühlampe aus wärmebeständigem Glas, beispielsweise Quarzglas. Ein für sichtbares Licht durchlässiger, Infrarotlicht reflektierender optischer Interferenzfilm 2 wird entweder an einer (beispielsweise der äußeren Ober-
10 fläche) oder an beiden, d. h. der inneren und der äußeren Oberfläche der Glühlampe 1 gebildet. Ein Dichtungsabschnitt 3 dichtet das Proximalende der Glühlampe 1 ab. Molybdänleitungen 4 sind in den Dichtungsabschnitt 3 eingebettet. Ein Paar innerer Leitungen 5 sind mit den Lei-
15 tungen 4 verbunden und erstrecken sich in das Innere der Glühlampe 1. Ein wendelförmiges Filament 6 ist zwischen den inneren Leitungen 5 als lichtemittierendes Teil aufgehängt und in der Mitte der Glühlampe 1 angeordnet. Das erforderliche Halogen (z. B. Chlor oder Brom) ist zusammen mit einem Inertgas, wie Argongas, in das Innere der
20 Glühlampe 1 eingeschlossen.

Wie in Figur 2 in vergrößertem Maßstab wiedergegeben, weist der optische Interferenzfilm 2 an der Glasober-
25 fläche der Glühlampe 1 dünne Titanoxydschichten 21 mit einem hohen Brechungsindex auf sowie dünne Metalloxydschichten mit einem niedrigeren Brechungsindex als der der Schichten 21, beispielsweise dünne Siliciumoxydschichten 22. Es sind insgesamt 7 bis 9 Schichten 21 und 22
30 in abwechselnder Reihenfolge gebildet. Wenn die Dicke jeder Schicht 21 oder 22 in geeigneter Weise eingestellt ist, so ist der optische Interferenzfilm für sichtbares Licht gut durchlässig und er reflektiert infrarotes Licht gut entsprechend der optischen Interferenz.

35

Der optische Interferenzfilm 2 wird erhalten, indem nacheinander dünne Titanoxydschichten 21 und dünne Siliciumoxydschichten 22 nach der folgenden Methode gebildet werden.

- 1 Die dünnen Titanoxydschichten 21 werden gebildet, indem ein Gemisch aus einer organischen Titanverbindung A und einer organischen Titanpolymerverbindung B auf die Oberfläche der Glühlampe 1 bzw. der dünnen Siliciumoxydschicht
- 5 22 aufgetragen wird, wobei das aufgetragene Gemisch thermisch zersetzt wird. Die Dicke der Schicht 21 wird durch Kontrolle der Konzentration des Gemischs und des Beschichtungsverfahrens eingestellt.
- 10 Eine organische Titanverbindung A wird erhalten, indem ein Teil oder sämtliche Alkoxygruppen eines Titanalkoxyds substituiert werden, das die allgemeine Formel $Ti(OR)_4$ aufweist, beispielsweise Tetramethoxytitanat, Tetraethoxytitanat, Tetraisopropoxytitanat, Tetrabutoxy-
- 15 titanat, Diethoxydiisopropoxytitanat oder indem Diisopropoxybutoxytitanat mit einer Restgruppe $-OCOR'$ einer Carboxylsäure substituiert wird, das die allgemeine Formel $HOCOR'$ aufweist, wie Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure, und/oder mit einer Restgruppe $-X$ eines chelatbildenden Mittels einer organischen Verbindung, die die allgemeine Formel HX aufweist und in der Lage ist, mit Titan
- 20 einen Chelatring zu bilden, beispielsweise ein Diketon, wie Acetylaceton oder Benzylaceton; eine α - oder β -Keton-säure, beispielsweise Acetoessigsäure, Propionbuttersäure; ein niedriger Alkylester, beispielsweise Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylketosäuren dieses Typs; eine Oxysäure, beispielsweise Glycolsäure oder Milchsäure; niedrige Alkylester, beispielsweise Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butyloxysäuren dieses Typs; ein Diol; oder
- 30 einen Aminoalkohol. Beispiele für die Verbindung A umfassen Diisopropoxybis (acetylacetonato)-titanat oder Dibutoxybis (acetylacetonat)-titanat. Eine Verbindung, die durch Substitution eines Teils oder sämtlicher Alkoxygruppen eines Titanalkoxyds mit einem Rest einer Carboxylsäure und/oder einem Rest eines chelatbildenden Mittels erhalten
- 35 wird, kann in einfacher Weise hergestellt werden, indem ein Titanalkoxyd, eine Carboxylsäure und/oder ein chelatbildendes Mittel in Gegenwart oder in Abwesenheit eines

- 1 organischen Lösungsmittels zur Reaktion gebracht wird.

Eine organische Titanpolymerverbindung B wird auf folgende Weise erhalten. Wenn Wasser mit den gleichen oder unterschiedlichen Titanalkoxyden umgesetzt wird, die die allgemeine Formel $Ti(OR)_4$ aufweisen, erfolgt ohne weiteres eine Polymerisation unter Bildung eines Titanalkoxydpolymeres mit einem Polymerisationsgrad n von 2 bis 100. Dieses Polymere wird mit einer Carboxylsäure umgesetzt, das die allgemeine Formel $HOCOR'$ aufweist, oder mit einem chelatbildenden Mittel, das die allgemeine Formel HX aufweist und in der Lage ist, mit Titan einen Chelatring zu bilden. Das Polymere, das als organische Titanpolymerverbindung B verwendet wird, weist einen Polymerisationsgrad n von 2 bis 100 und vorzugsweise von 2 bis 50 auf.

Erfindungsgemäß wird eine organische Lösung, welche 20 Gewichtsprozent oder weniger, vorzugsweise 10 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf den TiO_2 -Gehalt aufweist und 5 bis 50 Teile, vorzugsweise 5 bis 20 Teile des Gewichts der organischen Verbindung A umfaßt, ferner 95 bis 50 Teile, vorzugsweise 95 bis 80 Teile des Gewichts der organischen Titanpolymerverbindung B, verwendet. Die Lösung kann weiterhin 0,1 bis 10 Gewichtsprozent (bezogen auf TiO_2) eines oder mehrerer Additive enthalten, beispielsweise glasähnliche Massen bildende Mittel, wie organische oder anorganische Phosphorverbindungen, Borverbindungen, Arsenverbindungen, Antimonverbindungen, Zinnverbindungen, Bleiverbindungen, Zinkverbindungen, Kaliumverbindungen, Nickelnitrat oder Kobaltnitrat. Als organisches Lösungsmittel kann jedes Lösungsmittel verwendet werden, das in der Lage ist, sowohl die organische Titanverbindung A wie die organische Titanpolymerverbindung B zu lösen. Im Hinblick auf die Flüchtigkeit des Lösungsmittels, die Stabilität der erhaltenen Lösung und die Wirtschaftlichkeit wird jedoch ein niedriger Alkohol, ein Ester, ein Keton, ein aliphatischer Kohlenwasserstoff

1 und ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einem Siede-
punkt von 180°C oder weniger oder eine Halogenverbindung
davon bevorzugt entweder einzeln oder als Gemisch einge-
setzt.

5 Die organische Verbindung, die ein Gemisch der organischen
Titanverbindung A und der organischen Titanpolymerverbindung
B enthält, wird als Beschichtungslösung mit einer vorgege-
benen Dicke auf die äußere Oberfläche der Glühlampe 1 bzw.
10 auf die dünne Siliciumoxydschicht 22, die auf der Glüh-
lampe 1 in einer späteren Stufe gebildet wird, aufgetragen.
Das aufgetragene Gemisch wird einer Temperatur von 300°C
oder mehr 3 bis 10 Minuten ausgesetzt, um das Gemisch
thermisch zu zersetzen. Daraufhin wird die dünne Titanoxyd-
15 schicht 21 gebildet, die transparent ist und eine gleich-
mäßige Dicke aufweist. Es kann irgendein herkömmliches
Beschichtungsverfahren angewandt werden, beispielsweise
eine Eintauchbeschichtung, ein Sprühverfahren, ein
Schleuderverfahren, ein Druckverfahren oder ein Bürsten-
20 auftragverfahren. Das Eintauchbeschichtungsverfahren wird
jedoch vorzugsweise durchgeführt, um dünne Titanoxydschichten
21 einer gleichmäßigen Dicke auf der Glühlampe 1 zu erzeu-
gen. Eine dünne Titanoxydschicht 21 kann auch gebildet
werden, indem die Auftragslösung auf eine vorgegebene
25 Oberfläche der Glühlampe 1 aufgesprüht und das aufgetra-
gene Gemisch thermisch zersetzt wird.

Der dünne Siliciumoxydschicht 22 kann gebildet werden,
indem eine organische Lösung als Beschichtungslösung auf
30 die Oberfläche der Glühlampe 1 mit der Schicht 21 auf-
getragen wird und die aufgetragene Lösung getrocknet und
thermisch zersetzt wird. Die organische Lösung enthält
eine organische Siliciumverbindung, wie ein Alkoxysilan,
beispielsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-
35 isopropoxysilan, Tetrabutoxysilan, Diethoxydiisopropoxy-
silan oder Dichlorodimethoxysilan oder Polymere davon.

1 Das Gemisch aus der organischen Titanverbindung A und
der organischen Titanpolymerverbindung B ist stabil, es
weist eine gute Feuchtigkeitsbeständigkeit und filmbil-
dende Eigenschaften auf und besitzt eine gute Haftfestig-
5 keit an einem dünnen Metalloxydfilm eines anderen Typs,
beispielsweise Siliciumoxyd. Darüberhinaus besitzt die
erhaltene dünne Titanoxyschicht 21 eine hohe Dichtigkeit
und eine gute Haftfestigkeit sowie einen hohen Brechungs-
index, sie ist transparent und führt nicht zu einer Tren-
10 nung in eine mehrschichtige Struktur mit Metalloxydschich-
ten eines anderen Typs. Die Schicht 21 weist ferner selbst
bei hohen Temperaturen eine stabile kristalline Struktur
auf und zeigt keine Trübung und keine Rißbildung, wobei
sie für Glühlampen geeignet ist, die eine hohe Temperatur
15 aufweisen und wiederholt ein- und ausgeschaltet werden.

Das Verfahren zur Herstellung des optischen Interferenz-
films 2 wird nachstehend im einzelnen erläutert.

20 Beispiel 1

(A) Synthese der organischen Titanverbindung A

25 42,6 g Tetraisopropoxytitanat $Ti(OiPr)_4$ wurden in
234 g Äthanol gelöst. 30 g Acetylaceton wurden zu
dem Gemisch hinzugegeben, um eine Äthanollösung zu
erhalten, die 54,6 g einer organischen Titanverbin-
dung enthält, bei der einige -OiPr-Gruppen des
 $Ti(OiPr)_4$ durch einen Acetylaceton-Rest ersetzt sind.
30 "iPr" bedeutet dabei eine Isopropylgruppe.

(B) Synthese der organischen Titanpolymerverbindung B

35 56,8 g Tetraisopropoxytitanat $Ti(OiPr)_4$ wurden in
350 g Äthanol gelöst. 3,2 g Wasser wurden allmählich
zu dem Gemisch unter Rühren hinzugegeben, um eine
Polymerisation durchzuführen. 40 g Acetylaceton wurden
zu der Lösung unter Rühren hinzugegeben, um eine

1 Äthanollösung zu erhalten, die 60,8 g organische
Titanpolymerverbindung B enthält, die einen Polymeri-
sationsgrad von 10 ($n = 10$) aufweist und bei der eini-
5 ge -OiPr-Gruppen durch einen Acetylacetonrest ersetzt
sind.

(C) Herstellung einer eine dünne Titanoxydschicht bildenden
Beschichtungslösung

10 30 g der Äthanollösung der organischen Titanverbindung A
und 400 g der Äthanollösung der organischen Titanpoly-
merverbindung B, die vorstehend beschrieben sind, wurden
vermischt. 0,4 g Phosphorpentoxyd (P_2O_5) wurden als
glasbildendes Material hinzugegeben. Das Mischungsver-
15 hältnis der organischen Titanverbindung A zu der orga-
nischen Titanpolymerverbindung B, bezogen auf TiO_2 ,
wurde so eingestellt, daß eine Beschichtungslösung
erhalten wurde, um dünne Titanoxydschichten zu bilden,
bei denen der Gesamtgehalt der Verbindung A und des
20 Polymeren B 3,6 Gewichtsprozent beträgt.

(D) Bildung dünner Titanoxydschichten 21

25 Eine gut gereinigte dichte Glühlampe wurde in die
vorbereitete Beschichtungslösung getaucht, um die
dünnen Titanoxydschichten zu bilden und dann heraus-
gezogen. Die Glühlampe wurde erwärmt und in einem
elektrischen Ofen bei $500^\circ C$ gesintert, um eine dünne
Titanoxydschicht 21 auf der äußeren Oberfläche der
30 Glühlampe 1 zu bilden.

(E) Bildung einer dünnen Siliciumoxydschicht 22

35 Die Glühlampe mit der darauf aufgebracht Titanoxyd-
schicht 21 wird in eine organische Lösung getaucht,
die 5,0 Gewichtsprozent einer organischen Silicium
verbindung, bezogen auf SiO_2 , enthält, beispielsweise
"Atron RNSi-500", das erhältlich ist von Nippon Soda

1 Co., Ltd. (einer Essigsäureesterlösung, die hauptsächlich
aus einem Silicat-Polymeren besteht). Die Glühlampe wurde erwärmt und in einem elektrischen Ofen
bei 500 °C 10 Minuten gesintert, um eine dünne Siliciumoxydschicht 22 auf der Schicht 21 zu bilden. Die
5 Herausziehgeschwindigkeit und die Lösungskonzentration wurden so eingestellt, daß jeder erhaltene Film eine optische Dicke von etwa ein Viertel einer Infrarot-Wellenlänge aufwies.

10 Die Stufen (D) und (E) wurden mehrmals wiederholt, um einen optischen Differenzfilm 2 zu bilden, der sichtbares Licht durchläßt und Infrarotlicht reflektiert. Der Film 2 wies keine feinen Löcher auf und zeigte kein Auftrennen.

15 Das Mischungsverhältnis der organischen Titanverbindung A zu der organischen Titanpolymerverbindung B wurde variiert, um verschiedene optische Interferenzfilme zu bilden, wobei die optischen Eigenschaften der gebildeten Filme
20 durch Spektralanalyse untersucht wurden. Die erhaltenen Ergebnisse waren folgendermaßen.

(1) Der Brechungsindex des Titanoxydfilmes änderte sich entsprechend dem Gehalt und der Art des glasbildenden
25 Materials der verwendeten organischen Titanverbindung. Wenn die organische Titanverbindung A in einer Menge von 5 % oder weniger eingesetzt wurde, betrug der Brechungsindex des gebildeten Films 2,5 oder mehr bei einer Wellenlänge von 500 nm. Wenn die organische Titanverbindung A in einer Menge von 50 % oder mehr eingesetzt
30 wurde, wies der gebildete Film einen Brechungsindex von 2,0 oder weniger bei einer Wellenlänge von 1000 nm auf. Der Brechungsindex änderte sich geringfügig entsprechend der Art und der Menge des verwendeten glasbildenden Materials.
35

Wenn die Lampe eingeschaltet wurde, wies der Film einen Brechungsindex von 2,5 oder mehr bei einer Wellenlänge von

- 1 500 nm auf. Wenn der optische Interferenzfilm mit
einem Gemisch gebildet wurde, das eine organische
Titanverbindung A in einer Menge von 50 % oder mehr
aufwies, wurde die Glühlampe mit zunehmender Tempera-
5 tur trübe. Die Röntgendiffraktometrie der Glühlampe
zeigte einen Übergang von der Anastas-Phase zur
Rutil-Phase des Titanoxyds.
- (2) Mit der Lampe dieses Beispiels (eine Lampe mit einem
10 optischen Interferenzfilm mit dünnen Titanoxydfilmen
aus einem Gemisch, das 5 bis 50 Gewichtsteile
der organischen Titanverbindung A und 95 bis 50 Ge-
wichtsteile des organischen Titanpolymeren B aufwies)
zeigte die Röntgendiffraktometrie, daß die Glühlampe
15 hauptsächlich aus einer amorphen Struktur bestand.
Selbst wenn die Lampe angeschaltet wurde, bestand
die Glühlampe hauptsächlich aus einer amorphen
Struktur, wobei eine geringe Menge der Anastas-Phase
nicht in die Rutilphase überging. Ein optischer Inter-
20 ferenzfilm mit einem Brechungsindex von 2,0 oder weni-
ger bei einer Wellenlänge von 1000 nm weist schlechte
optische Eigenschaften auf und ergab keine merkliche
Leistungsverbesserung. Wenn die Lampe mit dem optischen
Interferenzfilm mehrmals ein- und ausgeschaltet wurde,
25 löste sich der Film. Ein optischer Interferenzfilm 2
mit einem Titanoxydfilm mit einem Brechungsindex von
2,5 oder weniger bei einer Wellenlänge von 500 nm und
einem Brechungsindex von 2,0 oder mehr, vorzugs-
weise 2,1 oder mehr bei einer Wellenlänge von 1000 nm
30 besaß eine gleichmäßige Qualität und gute optische
Eigenschaften. Wenn der Film eine lange Zeitspanne
eingesetzt wurde, trat keine Trübung und keine Ab-
lösung auf. Da dieser Film lediglich eine geringe
Änderung des Brechungsindex bei Änderungen der Wellen-
35 länge erfährt, wies der optische Interferenzfilm eine
geringe Änderung der Durchlässigkeit für sichtbares
Licht auf und das Licht wurde nicht gefärbt.

1 Ein für sichtbares Licht durchlässiger, Infrarot-
licht reflektierender Film wurde hergestellt, indem
ein Gemisch eingesetzt wurde, das 5 bis 50 Gewichts-
5 teile der organischen Titanverbindung A und 95 bis 50
Gewichtsteile des organischen Titanpolymeren B ent-
hielt, wobei eine kurze Sinterzeit und eine Sinter-
temperatur zwischen 500 und 700°C angewendet wurde,
so daß der gebildete Titanoxydfilm einen Brechungsindex
10 von 2,5 oder weniger bei einer Wellenlänge von
500 nm aufwies und einen Brechungsindex von 2,0 oder
mehr bei einer Wellenlänge von 1000 nm. Die Infrarot-
strahlen, die von dem Filament abgegeben wurden,
wurden von dem reflektierenden Film reflektiert und
fallen auf das Filament ein, wodurch eine Lampe mit
15 verbesserter Leistung gebildet wird.

Beispiele 2 - 4

Die organische Titanverbindung A und das organische
20 Titanpolymere B, welche beide in der gleichen Weise wie
im Beispiel 1 erhalten wurden, wurden miteinander ver-
mischt, und zwar unter Bedingungen, wie sie in der nach-
stehenden Tabelle 1 wiedergegeben sind, wobei unter den
gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 gesintert wurde,
25 nachdem eine Lampe beschichtet wurde, um einen Inter-
ferenzfilm zu bilden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1
wiedergegeben

30

35

Tabelle 1

Organische Titan-Verbindung					A/B Gewicht	Brechungs- Index		Eigenschaften des Interfe- renzfims
A		B		500nm		1000nm		
Ti(OR) ₄	HOCOR', HX	Ti(OR) ₄ Polymer	HOCOR', HX					
1	Ti(OiPr) ₄	AA AA/Ti=2mol Verhältnis	Ti(OiPr) ₄ n=10.5	AA AA/Ti=2mol Verhältnis	5/95	2.22	2.05	Gut
2	"	"	"	"	10/90	2.26	2.17	Gut
3	"	"	"	"	30/70	2.25	2.18	Gut
4	Ti(OnBu) ₄	AA AA/Ti=2mol Verhältnis	Ti(OnBu) ₄ n=10	AA AA/Ti=2mol Verhältnis	10/90	2.28	2.15	Gut
5	"	"	"	LA LA/Ti=2mol Verhältnis	20/80	2.22	2.11	Gut
6	Ti(OiPr) ₄	EAA EAA = 2mol Verhältnis	Ti(OiPr) ₄ n=15	EAA EAA = 2mol Verhältnis	10/90	2.25	2.14	Gut

iPr; Isopropyl-Gruppe nBu; Normal-Butyl-Gruppe LA; Milchsäure
AA ; Acetylaceton EAA; Ethylacetonacetat

- 1 Die Beispiele wurden anhand einer kleinen Halogenlampe
mit einem einzigen Filament beschrieben. Die vorliegende
Erfindung kann jedoch auch bei einer Lampe angewendet wer-
den, bei der eine eine Vielzahl voneinander getrennt an-
5 geordneter Filamente in einer geraden röhrenförmigen wär-
mebeständigen Glasglühlampe angeordnet ist. Für sichtbares
Licht durchlässige, Infrarotlicht reflektierende Filme,
wie sie vorstehend beschrieben sind, können sowohl auf der
inneren wie der äußeren Oberfläche der Glühlampe gebildet
10 werden. Weiterhin kann ein derartiger optischer Interferenz-
film an wenigstens der inneren oder der äußeren Oberfläche
einer normalen Glühlampe gebildet werden.

- Erfindungsgemäß ist es auch möglich, einen für sichtbares
15 Licht durchlässigen, Infrarotlicht reflektierenden Film
auf der äußeren Oberfläche eines Endes einer lichtemittie-
renden Glühlampe einer Metallhalogenidlampe zu bilden und
die Elektrodenabschnitte zu erwärmen.

- 20 Bei einer reflektierenden Lampe, wie einer reflektierenden
Hochspannungsentladungslampe, kann, falls ein sichtbares
Licht reflektierender, für Infrarotlicht durchlässiger
optischer Interferenzfilm auf der reflektierenden Ober-
fläche der Glühlampe gebildet ist, das sichtbare Licht
25 nach vorne durch den optischen Interferenzfilm reflektiert
werden und das Infrarotlicht nach hinten gestrahlt werden,
so daß Licht, das frei von Infrarotlichtanteilen ist, pro-
jeziert werden kann.

- 30 Bei den vorstehenden Ausführungsbeispielen wurde lediglich
ein dünner Siliciumoxydfilm als Metalloxyd mit einem nied-
rigerem Brechungsindex als der des Titanoxydfilms erläutert.
Es können jedoch auch Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd und der-
gleichen anstelle des Siliciumoxyds eingesetzt werden.

- 35 Eine erfindungsgemäße Glühlampe weist einen dünnen Titan-
oxydfilm als Teil eines optischen Interferenzfilms auf,
der eine gute Filmbildungseigenschaft, eine gute Adhäsions-

- 1 festigkeit an einer Metalloxydschicht eines anderen Metall-
typs sowie eine gleichmäßige Zusammensetzung und Dicke
aufweist, der transparent ist und der einen hohen Brechungs-
index besitzt. Der optische Interferenzfilm mit der dünnen
5 Titanoxydschicht weist daher konstante optische Eigen-
schaften auf und besitzt keine lokalen Unregelmäßigkeiten,
er führt nur zu einem geringen Lichtverlust und zeigt
keine den Film ablösende Eigenschaften nach einem wieder-
holten Ein- und Ausschalten der Lampe. Die organische Titan-
10 verbindung A und die organische Titanpolymerverbindung B
sind stabil und besitzen eine gute Feuchtigkeitsbestän-
digkeit, so daß sie einfach zu lagern und zu handhaben sind
und eine Glühlampenmassenproduktion ohne Schwierigkeiten
ermöglichen.

15

20

25

30

35

-23-

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

34 30 727
H 01 K 1/32
21. August 1984
4. April 1985

FIG. 1

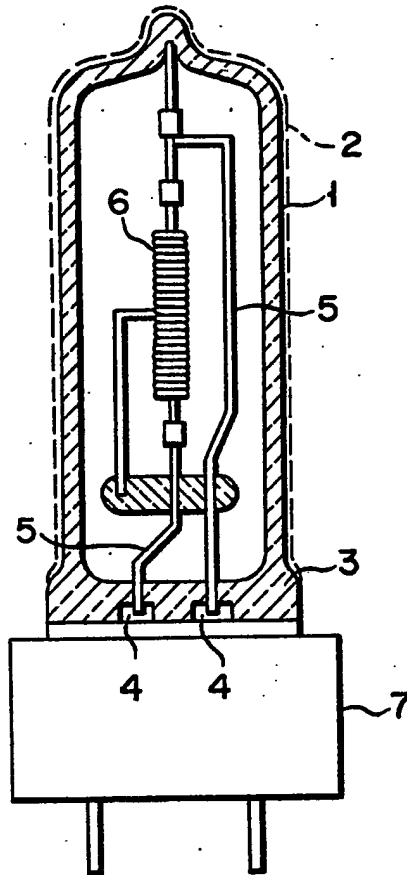
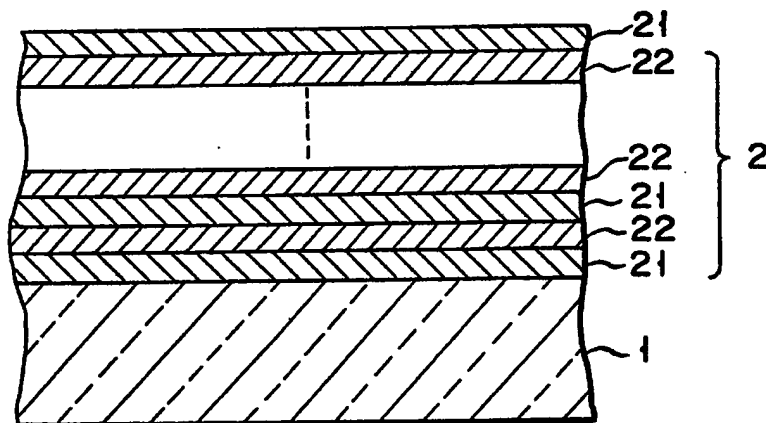


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.